

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-005623

(43)Date of publication of application : 10.01.1995

(51)Int.Cl.

G03C 1/73
B32B 17/00
C03C 17/02
C03C 17/25
C09K 9/02
G03C 1/00
G03C 1/725

(21)Application number : 06-040752

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 11.03.1994

(72)Inventor : NAKASUMI HIROYUKI
ITO TAKEO

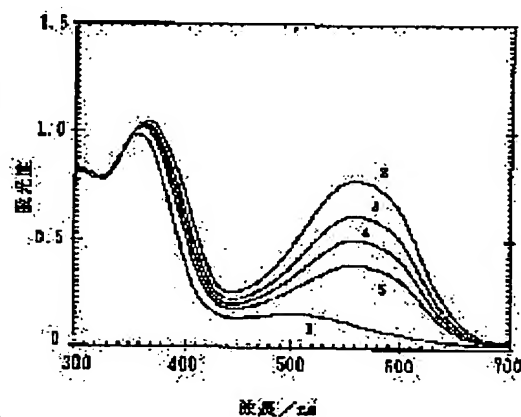
(30)Priority

Priority number : 05 51831 Priority date : 12.03.1993 Priority country : JP

(54) PHOTOCROMIC GLASS THIN FILM AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To easily produce a photochromic glass thin film having excellent weather resistance and high freedom degree for selection of transmission and absorption wavelength,
CONSTITUTION: First, water containing 15% nitric acid is added to a soln. containing tetraethoxysilane, ethanol, and butanol, and mixture is stirred at room temp. to prepare a liquid (A). Then 6% spiropyran dispersion liquid is prepared by using polycarboxylic acid as a dispersant and isopropanol as a dispersion liquid to obtain dispersion of fine particles of 1'-butyl-3',3'-dimethyl-6-nitro-spiroindolinobenzopyran. This liquid is added to the liquid (A) and stirred at room temp. to prepare a liquid (B). This liquid (B) is applied on a glass substrate by dipping, dried in air at room temp., and heat treated to obtain a photochromic glass thin film. Characteristics of the obtd. thin film change shown as a curve 2 in the figure by irradiation of UV rays and as curves 3, 4, 5 and 1 by irradiation of visible rays.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

06.03.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3362949

[Date of registration] 25.10.2002
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The organic photochromic compound contained in the matrix which is formed in both sides or one side of glass or a plastic plate, and consists of inorganic gel or glass, and said matrix, the photochromic glass thin film characterized by consisting of dispersants at least.

[Claim 2] The photochromic glass thin film according to claim 1 characterized by the matrix which consists of the gel or glass of said minerals containing at least one or more elements chosen from Si, germanium, Ti, Zr, aluminum, P, calcium, Mg, Na, K, S, and F.

[Claim 3] The photochromic glass thin film according to claim 1 characterized by said organic photochromic compound mixing one kind or two or more kinds of organic photochromic molecules.

[Claim 4] The manufacturing method of the photochromic glass thin film which supports on a substrate the liquid which made the alkoxide or mercaptide solution of an element chosen from Si, germanium, Ti, Zr, aluminum, P, calcium, Mg, Na, K, S, and F distribute an organic photochromic compound with a dispersant, and is characterized by drying or heating producing a film.

[Claim 5] Support of said alkoxide or a mercaptide solution, the manufacturing method of the photochromic glass thin film according to claim 4 characterized by repeating heating film production twice or more.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the photochromic glass ingredient used for various kinds of record ingredients, the photo conductor for printing, the photo conductor for laser, a holography ingredient, a photochromic lens ingredient, a light filter ingredient, the light filter ingredient for the color-television Braun tubes, a liquid crystal display ingredient, the modulated light window for automobiles, an ornament, etc., and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] Using conventionally the light filter which has the selective-absorption function of light in every direction, such as a display and information record, is known. The organic film filter with which the light filter known from the former added organic coloring matter in organic resin films, such as (1) polyethylene film, (2) The filter which made the mixture of organic resin binders, such as gelatin and polyester, and organic coloring matter form in a glass substrate by printing or electrodeposited coating, (3) It is divided roughly into the vacuum evaporation metal filter using a light transmission property peculiar to metal colloid, such as coloring which added transition metals and rare-earth-elements ion in the glass substrate, and Au, CdS, the coloring glass filter created by the compound colloid deposit, and (4) vacuum evaporation metals.

[0003] In recent years, its attention comes to be paid to the various functions which coloring matter has, and using functional coloring matter in various fields is proposed. It is one of the functions in which photochromism also attracts attention, and inquires in the field of the optical disk etc.

[0004] This photochromism is a reversible operation which irradiates the daylight which contains ultraviolet radiation or ultraviolet radiation in a certain compound, and the light of a mercury-vapor lamp, colors or discolors [color] and returns to the original color by dark place neglect or light exposure. As a typical organic photochromic compound, there is a SUPIRO pyran compound and many derivatives are known (G.H.Brown, Photochromism, Wiley-Interscience, New York, 1971). Moreover, a SUPIRO naphth oxazine compound and its permutation derivative are also known (4n[H.Durr and H.Bouas-Laurent and]+2 systems: Spiropyrans, Elsevier, New York, and 1990).

[0005] In order to form a filter using the coloring matter which has this photochromism, coloring matter needed to be made to contain in a matrix and the macromolecule matrix was used conventionally.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Although photochromic behavior was shown in the macromolecule matrix, since the coloring kind was unstable in a matrix, the conventional organic photochromic compound colored by the ultraviolet radiation exposure, and was decolorized immediately.

[0007] Moreover, the following things are raised as a trouble of the conventional light filter. Each of organic film filters, printing filters, electrodeposited filters, etc. tends to deteriorate by ultraviolet radiation, in order to use an organic polymer as a binder of organic coloring matter, and service temperature is also limited. On the other hand, although fading [most] by ultraviolet radiation were not seen since glass itself was coloring the coloring glass filter with the content metal or the metal ion, manufacture took time and effort and optical property range, such as transparency absorption wavelength, was restricted. This invention solves the above-mentioned trouble and it excels in weatherability, and manufacture is easy and whenever [transparency absorption wavelength option] aims at offering a high photochromic thin film.

[0008]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the above-mentioned technical problem, this inventions are the organic photochromic compound contained in the matrix of the thin film which is formed in both

sides or one side of glass or a plastic plate, and consists of inorganic gel or glass, and said matrix, and a photochromic thin film which consists of dispersants at least.

[0009] Furthermore, it is the manufacturing method characterized by supporting on a substrate the liquid which made the alkoxide or meta-KAPUCHIDO solution of an element chosen from Si, germanium, Ti, Zr, aluminum, P, calcium, Mg, Na, K, S, and F distribute an organic photochromic compound with a dispersant, and forming photochromic inorganic gel or the matrix thin film of glass by drying or heating producing a film.

[0010]

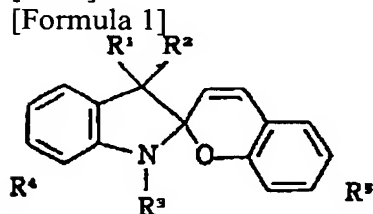
[Function] Conventionally, it is the combination of an organic photochromic compound and an organic macromolecule, and the problem was in the reinforcement and the weatherability of the film itself. Also chemically this invention persons are comparatively stable, by using inorganic gel or glass excellent in weatherability as a matrix, are going to raise the stability and the weatherability of a coloring kind, and are made.

[0011] Even if the photochromic glass thin film by this invention colored by ultraviolet radiation exposure and it removed ultraviolet radiation, it turned out that a coloring kind exists in stability. Moreover, according to this invention, in order to use the gel or glass of the minerals instead of an organic binder like gelatin as a matrix, it has high weatherability to ultraviolet radiation, temperature, and humidity.

[0012] For example, it is the following general formula (R1, R2, and R3 are the alkyl groups of carbon numbers 1-10 here) as an organic photochromic compound. The photochromic thin film which distributed the compound in which R4 and R5 are shown by various substituents in the inorganic matrix even if it colors in a purplish red color promptly by the exposure of ultraviolet radiation and leaves it in a dark place for 24 hours -- decolorization -- although there are nothings, it has the property which repeats return and such color developing and reducing to the original light **** by light exposure (> 390nm).

[0013]

[Formula 1]



[0014] Thus, it is thought of because it has the homogeneity in a molecular level also for distribution of the organic photochromic compound in the inside of the film that a coloring kind is stabilized, in order that homogeneity may distribute in the solution which forms a matrix and the organic photochromic compound whose particle size is 8 thru/or 12nm and an ultrafine particle may carry out desiccation film production of this.

[0015] That is, since it becomes easy [direction] to form [of the meeting object of a coloring kind] a photochromic compound condensing, the stability of a coloring kind increases. However, too much condensation degrades the transparency as a filter, or has a possibility that a photochromic compound may serve as a big particle and may deposit. In this invention, formation of a coloring kind is made easy as a high-concentration coloring matter solution by preventing the condensation which leads to a deposit of a photograph KUMIKKU compound using a dispersant, and the transparency as a filter is maintained.

[0016] Moreover, since the coloring kind of an organic photochromic compound turns into a coloring kind, the photochromic glass filter which the unique transparency absorption wavelength is finely changed by control of the molecular structure, and has the desired spectral characteristic can be obtained comparatively easily. Moreover, two or more photochromic compounds can also be mixed and used.

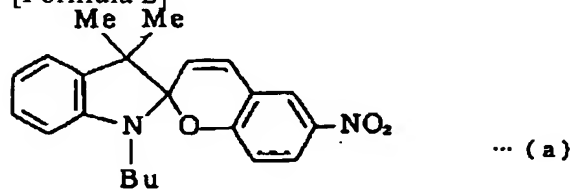
[0017] the photochromic compound which can be used for this invention -- a SUPIRO pyran system, a SUPIRO oxazine system, a SUPIRONAFUTOKISAJIN system, a SUPIRO thiopyran system, a chromene system, a JIKUROMEN system, a fluoran system, a triphenylmethane color system, and full -- me -- non, a system, a fulgide system, and a diaryl ethene system photochromic compound are mentioned.

[0018] The example of the desirable organic photochromic compound in this invention is shown below. (a) 1'-butyl-3', 3'-dimethyl-6-nitroglycerine-SUPIROINDORINO benzopyran, (b) 1'-butyl-3', 3'-dimethyl-SUPIROINDORINO naphth oxazine, (c) 1'-propyl-6-nitroglycerine-SUPIRO benzothiazolino benzopyran, A SUPIRO dibenzo pyran and (e) (d) 2 and 2-ADAMAN dust DIN chromene, (f) is 1'-propyl. - Fluoran and (h of 3', 3'-dimethyl -5' 6-dinitro-SUPIROINDORINO benzothiopyran, and (g)) are 1, 1, and 1-tris (4-N

and.N-dimethylphenyl) ethane nitril. In addition, these molecules are examples and this invention is not limited to these.

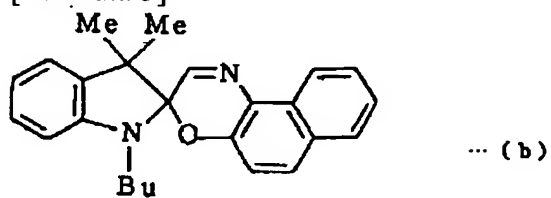
[0019]

[Formula 2]



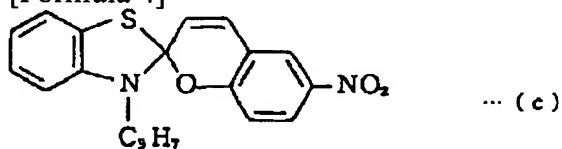
[0020]

[Formula 3]



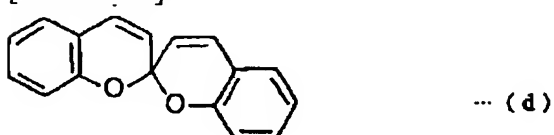
[0021]

[Formula 4]



[0022]

[Formula 5]



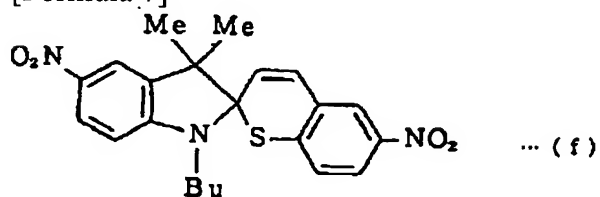
[0023]

[Formula 6]



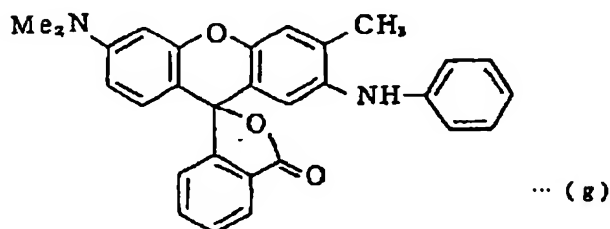
[0024]

[Formula 7]



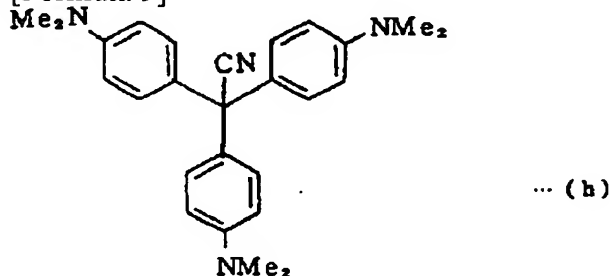
[0025]

[Formula 8]



[0026]

[Formula 9]



[0027] The matrix formation solution which is the dispersion medium of a photochromic compound in this invention, and serves as a matrix is the alkoxide solution or mercaptide solution of an element chosen from Si, germanium, Ti, Zr, aluminum, P, calcium, Mg, Na, K, S, and F, and the metal alkoxide is mainly suitable. Metal ARUKOSHIKIDO is general formula $M(OR)_4$. It is expressed. Here, M is a metallic element and OR is an alkoxyl group. for example, $Si(OCH_3)_4$, $Si(OC\ two\ H_5)_4$, $Ti(OC\ two\ H_5)_4$, $Ti(OC\ three\ H_7)_4$, $Zr(OC\ two\ H_5)_4$, $Zr(OC\ three\ H_7)_4$, and $Zr(OC\ four\ H_9)_4$ etc. -- it is mentioned. Moreover, various things are applicable like [a mercaptide solution] an alkoxide solution.

[0028] As a dispersant applicable to this invention, moreover, polyvinyl butyral resin, For example, trade name S lek BL-1, polyvinyl alcohol resin L-0301, for example, trade name go SERAN, acrylic resin, for example, a trade name -- high-tech -- 532 and ethyl cellulose, for example, trade name ethocell, -- Partial saturation polycarboxylic acid, trade name big 104S [for example,], a phosphoric ester system activator, For example, trade name De Dis Kohl A-200, polyester resin, trade name Pori Ester WR-901 [for example,], a silane coupling agent, For example, trade name KBM-502, the titanium coupling agent B-1 (TBT), for example, a trade name, and the aluminum coupling agent M, for example, a trade name aluminum chelate etc., are mentioned. In addition, 5wt(s)% - 100wt% of the addition of these dispersants is desirable to photochromic coloring matter.

[0029]

[Example] Hereafter, the example of this invention is explained.

(Example 1) 16.0g of water which contains 0.2ml of nitric acids in the solution which consists of tetra-ethoxy silane 16g, ethanol 16ml, and butanol 24ml 15% first is added, and it agitates for 10 minutes at a room temperature, and let this be A liquid.

[0030] Next, 32ml of 6% SUPIRO pyran dispersion liquid which polycarboxylic acid was used for the dispersant, and isopropanol was used [dispersion liquid] for dispersion liquid, and distributed the 1'-butyl-3', 3'-dimethyl-6-nitroglycerine-SUPIROINDORINO benzopyran ultrafine particle is added to A liquid, and it agitates with 24 sufficient hours at a room temperature, and let this be B liquid.

[0031] This B liquid is supported with a dip method to #S1111 glass substrate with a thickness of 1.0mm, and among air, after drying at a room temperature, it heat-treats for 15 minutes at 100 degrees C in electric oven. The thickness of the obtained film is 300nm.

[0032] Change of the absorption spectrum of this film is shown in drawing 1 . Although absorption was hardly shown in 500nm or more as shown in the property 1 of drawing 1 , when ultraviolet radiation (Xe lamp, light 300nm or less) was irradiated for 2 minutes, it changed like a property 2, and changed to the purplish red color. Change of an absorbance was not accepted even if it left this colored glass in the dark place for 24 hours. However, it returned to the property 3->4->5->1 of drawing 1 , and the original color by the light exposure (390nm or more).

[0033] Moreover, relation with a concentration [of the SUPIRO pyran to a tetra-ethoxy silane] and an absorbance of 550nm [of a coloring kind] is shown in drawing 2 . This drawing shows that it can color to a tetra-ethoxy silane by 7 - 12% of SUPIRO pyran concentration (% of the weight).

[0034] Furthermore, the SUPIRO pyran thin film which colored by the ultraviolet radiation exposure shows time amount change of the absorbance A until it decolorizes in a dark place to drawing 3 . The half line of the coloring kind in the inside of the thin film created from a tetra-ethoxy silane is 2.3×10^5 s, and this drawing shows that the coloring kind is stabilized remarkably compared with the reference values 3-15s in the inside of a solution and bulk glass.

[0035] (Example 2) 3% dispersion liquid of the 1'-BUCHIRU 3', 3'-dimethyl-SUPIROINDORINO naphth oxazine shown in A liquid of an example 1 at drawing 1 (b) were added, and the photochromic film was similarly created with the dip method.

[0036] Discoloring this film blue by the ultraviolet radiation exposure, that absorption maximum wavelength is 620nm, and changed to the original color by the light exposure. Change of the absorption spectrum of this film is shown in drawing 4 . As shown in the property 1 of drawing 4 R> 4, a visible region hardly showed absorption, but when ultraviolet radiation (Xe lamp, light 300nm or less) was irradiated for 2 minutes, absorption maximum wavelength became the blue which is 620nm like a property 2. And when the ultraviolet radiation exposure was stopped, it changed with the property 3->4->5->6->1 of drawing 1 , and returned to the original color. Properties 3, 4, 5, and 6 show the property 2 minutes after after an exposure halt, and of 4 minutes, 10 minutes, and 60 minutes after, respectively. Although it returns to the original color in 60 minutes after an ultraviolet radiation exposure halt at this example, marked stability is shown as compared with the conventional macromolecule matrix.

[0037] In addition, in the case of this example, the relation of the concentration of SUPIRO naphth oxazine and the absorbance of a coloring kind to a tetra-ethoxy silane became being the same as that of an example. (Example 3) The solution which added the solution of titanium or the tetra-alkoxide of a zirconium and beta-diketone like an acetylacetone to A liquid of an example 1, and added the dispersion liquid of a SUPIRO pyran further is sprayed on #S1111 glass with a thickness of 1.0mm with a spray method, and at 100 degrees C, it heats for 15 minutes and a film is produced. Even if it forms a matrix from the solution of the tetra-alkoxide of a zirconium like this example, the same photochromic glass thin film as an example 1 can be formed.

[0038] (Example 4) The solution which dissolved the tetra-methoxide of titanium in the methanol is added to the solution which added the tetra-methoxide of silicon, a methanol, and water, and it mixes. The liquid which added the dispersion liquid of a SUPIRO pyran to this liquid is supported with a spin coat method (800 revolutions) on a glass front face (1.0mm in thickness, #S1111), and at 100 degrees C, it heats for 15 minutes and a film is produced.

[0039] Like this example, a matrix may be mixed and two or more alkoxide solutions may be used. In addition, although each above-mentioned example explained monolayer, it can also be used as the film more than two-layer by repeating the support to the substrate of a solution, and heating film production.

[0040]

[Effect of the Invention] According to this invention, it excels in weatherability and the high photochromic glass thin film of whenever [transparency absorption wavelength option] can be formed easily.

[Translation done.]

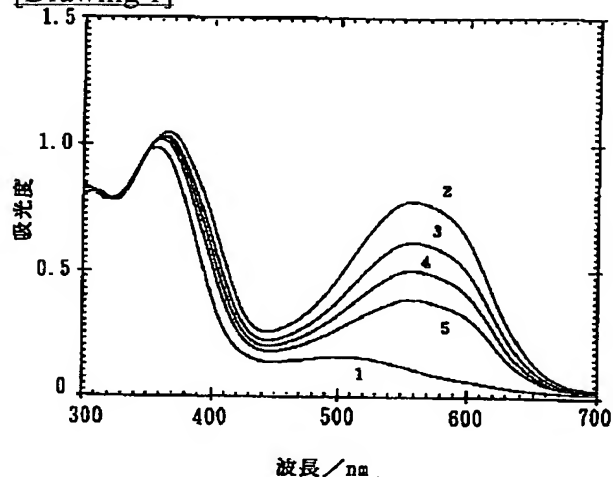
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

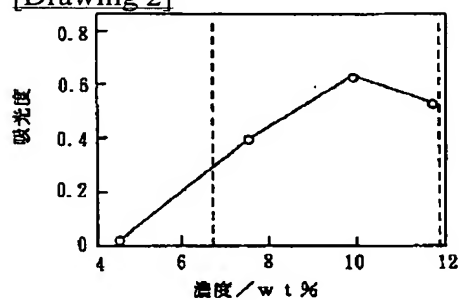
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

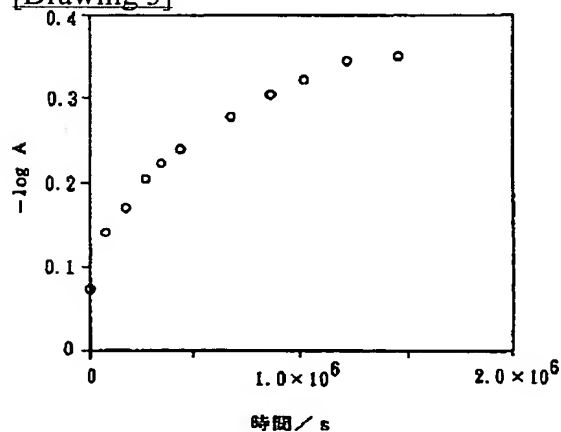
[Drawing 1]



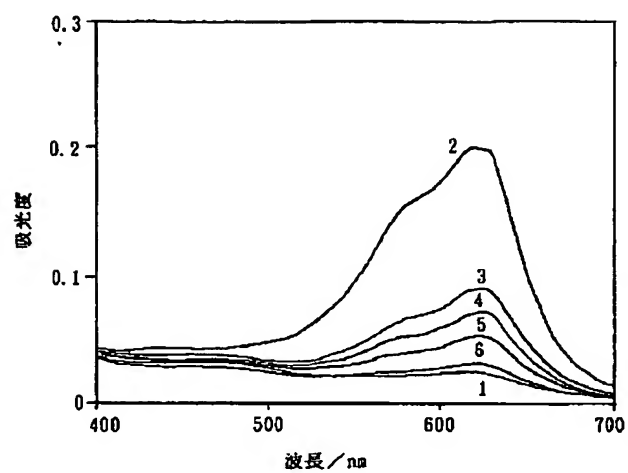
[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Drawing 4]



[Translation done.]

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-005623

(43)Date of publication of application : 10.01.1995

(51)Int.Cl.

G03C 1/73
B32B 17/00
C03C 17/02
C03C 17/25
C09K 9/02
G03C 1/00
G03C 1/725

(21)Application number : 06-040752

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 11.03.1994

(72)Inventor : NAKASUMI HIROYUKI
ITO TAKEO

(30)Priority

Priority number : 05 51831

Priority date : 12.03.1993

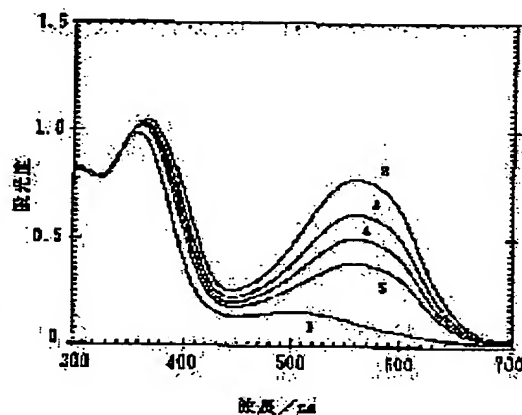
Priority country : JP

(54) PHOTOCROMIC GLASS THIN FILM AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To easily produce a photochromic glass thin film having excellent weather resistance and high freedom degree for selection of transmission and absorption wavelength,

CONSTITUTION: First, water containing 15% nitric acid is added to a soln. containing tetraethoxysilane, ethanol, and butanol, and mixture is stirred at room temp. to prepare a liquid (A). Then 6% spiropyran dispersion liquid is prepared by using polycarboxylic acid as a dispersant and isopropanol as a dispersion liquid to obtain dispersion of fine particles of 1'-butyl-3',3'-dimethyl-6-nitro-spiroindolinobenzopyran. This liquid is added to the liquid (A) and stirred at room temp. to prepare a liquid (B). This liquid (B) is applied on a glass substrate by dipping, dried in air at room temp., and heat treated to obtain a photochromic glass thin film. Characteristics of the obtd. thin film change shown as a curve 2 in the figure by irradiation of UV rays and as curves 3, 4, 5 and 1 by irradiation of visible rays.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

06.03.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3362949

[Date of registration] 25.10.2002

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 7 - 5 6 2 3

(43) 公開日 平成7年 (1995) 1月10日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 C 1/73	5 0 3	9413-2 H		
B 3 2 B 17/00				
C 0 3 C 17/02	B			
17/25	A			
C 0 9 K 9/02	B	7188-4 H		
審査請求	未請求	請求項の数 5	OL	(全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-40752

(22) 出願日 平成6年 (1994) 3月11日

(31) 優先権主張番号 特願平5-51831

(32) 優先日 平5 (1993) 3月12日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 中澄 博行

大阪府河内長野市緑ヶ丘南町6番15号

(72) 発明者 伊藤 武夫

埼玉県深谷市幡羅町一丁目9番地2号 株式会社東芝深谷電子工場内

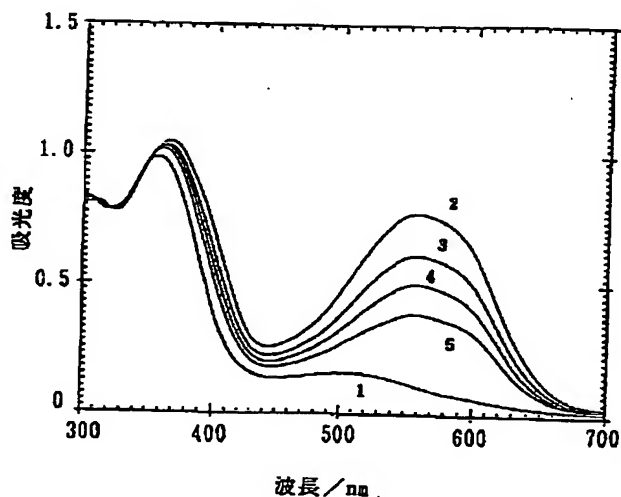
(74) 代理人 弁理士 則近 憲佑

(54) 【発明の名称】 フォトクロミックガラス薄膜及びその製造法

(57) 【要約】

【目的】 耐候性にすぐれ、透過吸収波長選択の自由度の高いフォトクロミックガラス薄膜を容易に形成することを目的とする。

【構成】 まず、テトラエトキシシラン、エタノール、ブタノールからなる溶液に15%硝酸を含む水を加え室温で攪拌し、A液とする。次に、分散剤にポリカルボン酸、分散液にイソプロパノールを用いて1'-ブチル-3', 3'-ジメチル-6-ニトロスピロインドリノベンゾピランを超微粒子分散させた6%スピロピラン分散液をA液に加え、室温でよく攪拌したものをB液とする。このB液をガラス基板にディップ法により担持し、空气中、室温で乾燥した後熱処理してフォトクロミックガラス薄膜を得る。この薄膜は紫外光の照射により特性2のように変化し、可視光の照射により特性3, 4, 5, 1のように変化する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガラスまたはプラスチック基板の両面または片面に形成され、無機質のゲルまたはガラスからなるマトリックスと、前記マトリックス中に含まれる有機フォトクロミック化合物、分散剤から少なくとも構成されることを特徴とするフォトクロミックガラス薄膜。

【請求項2】 前記無機質のゲルまたはガラスからなるマトリックスがSi, Ge, Ti, Zr, Al, P, Ca, Mg, Na, K, S, Fから選択される元素を少なくとも1つ以上含むことを特徴とする請求項1記載のフォトクロミックガラス薄膜。

【請求項3】 前記有機フォトクロミック化合物が一種類または複数種類の有機フォトクロミック分子を混合したものであることを特徴とする請求項1記載のフォトクロミックガラス薄膜。

【請求項4】 Si, Ge, Ti, Zr, Al, P, Ca, Mg, Na, K, S, Fから選択される元素のアルコキシドまたはメルカプチド溶液に有機フォトクロミック化合物を分散剤で分散させた液を基板上に担持し、乾燥または加熱製膜することを特徴とするフォトクロミックガラス薄膜の製造法。

【請求項5】 前記アルコキシドまたはメルカプチド溶液の担持、加熱製膜を2回以上繰り返すことを特徴とする請求項4記載のフォトクロミックガラス薄膜の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、各種の記録材料、印刷感光体、レーザ用感光体、ホログラフィー材料、フォトクロミックレンズ材料、光学フィルター材料、カラーテレビブラウン管用カラーフィルター材料、液晶ディスプレイ材料、自動車用調光ウインドウ、装飾などに利用されるフォトクロミックガラス材料及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、表示装置や情報記録等の各面で、光の選択吸収機能を有するカラーフィルターを利用することが知られている。従来から知られているカラーフィルターは、(1)ポリエチレンフィルムなどの有機樹脂フィルム中に有機色素を添加した有機フィルムフィルタ、(2)ゼラチン、ポリエステルなどの有機樹脂バインダーと有機色素との混合物を印刷や電着コーティングによりガラス基板に形成させたフィルタ、(3)ガラス基板の中に遷移金属、希土類元素イオンを添加した着色やAu, CdSなどの金属コロイド、化合物コロイド析出により作成された着色ガラスフィルタ、(4)蒸着金属特有の光透過特性を利用した蒸着金属フィルタに大別される。

【0003】近年、色素の有する各種機能が着目されるようになり、様々な分野で機能性色素を利用することが

提案されている。フォトクロミズムも注目される機能の一つであり、光ディスク等の分野で研究されている。

【0004】このフォトクロミズムとは、ある化合物に紫外光または紫外光を含む日光、水銀灯の光を照射して発色または色変色し、暗所放置または可視光照射で元の色にもどる可逆作用のことである。代表的な有機フォトクロミック化合物として、スピロピラン化合物があり、多くの誘導体が知られている(G. H. Brown, Photochromism, Wiley-Interscience, New York, 1971)。また、スピロナフトオキサジン化合物およびその置換誘導体も知られている(H. Durr and H. Bouas-Laurent, 4n+2 systems: Spiropyrans, Elsevier, New York, 1990)。

【0005】このフォトクロミズムを有する色素を利用してフィルターを形成するためには、マトリックス中に色素を含有させる必要があり、従来は、高分子マトリックスを利用していた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】従来の有機フォトクロミック化合物は、高分子マトリックス中においてもフォトクロミック挙動を示すが、発色種がマトリックス中で不安定であるため、紫外光照射で発色してすぐに消色していた。

【0007】また、従来のカラーフィルターの問題点として以下のことがあげられる。有機フィルムフィルター、印刷フィルター、電着フィルターなどは、いずれも有機色素のバインダとして有機ポリマーを用いるために紫外光によって劣化しやすく、使用温度も限定される。一方、着色ガラスフィルタはガラス自身が含有金属もしくは金属イオンによって着色しているため紫外光による退色は殆どみられないが、製造に手間がかかり透過吸収波長などの光学特性範囲が限られていた。本発明は、上記問題点を解決し、耐候性に優れ、製造が容易で、透過吸収波長選択の自由度が高いフォトクロミック薄膜を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明は、ガラスまたはプラスチック基板の両面または片面に形成され、無機質のゲルまたはガラスからなる薄膜のマトリックスと、前記マトリックス中に含まれる有機フォトクロミック化合物、分散剤から少なくとも構成されるフォトクロミック薄膜である。

【0009】さらに、Si, Ge, Ti, Zr, Al, P, Ca, Mg, Na, K, S, Fから選択される元素のアルコキシドまたはメタカプチド溶液に有機フォトクロミック化合物を分散剤で分散させた液を基板上に担持し、乾燥または加熱製膜することによりフォトクロミックな無機のゲルまたはガラスのマトリックス薄膜を形成することを特徴とする製造法である。

【0010】

【作用】従来は、有機フォトクロミック化合物と有機高

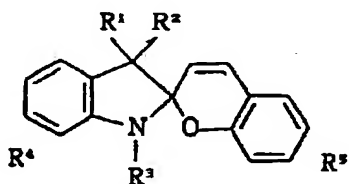
分子の組合せであり、膜自体の強度・耐候性に問題があった。本発明者らは、化学的にも比較的安定で耐候性に優れた無機質のゲルまたはガラスをマトリックスとして利用することで発色種の安定性・耐候性を向上させようとしてなされたものである。

【0011】本発明によるフォトクロミックガラス薄膜は、紫外光照射により発色し、紫外光を除いても発色種が安定に存在することが判った。また、本発明によれば、ゼラチンのような有機バインダではなく無機質のゲルまたはガラスをマトリックスとして用いるため、紫外光、温度、湿度に対して高い耐候性を有する。

【0012】例えば、有機フォトクロミック化合物として下記一般式（ここで、R¹、R²およびR³は炭素数1～10のアルキル基で、R⁴、R⁵は種々の置換基）で示される化合物を無機マトリックス中に分散したフォトクロミック薄膜は、紫外光の照射で直ちに赤紫色に発色し、24時間暗所で放置しても消色ことはないが、可視光照射（>390nm）で元の淡い橙色に戻り、かつこれらの発消色を繰り返す特性を有している。

【0013】

【化1】



【0014】このように発色種が安定するのは、粒径が8乃至12nmと超微粒子である有機フォトクロミック化合物がマトリックスを形成する溶液中に均一に分散され、これを乾燥製膜するため、膜中での有機フォトクロミック化合物の分布も分子レベルでの均一性を有しているためと考えられる。

【0015】即ち、フォトクロミック化合物は凝集している方が発色種の会合体の形成が容易になるため発色種の安定性が増大する。しかし、過度の凝集はフィルターとしての透明性を劣化させたり、フォトクロミック化合物が大きな粒子となって析出してしまうおそれがある。本発明では、分散剤を使用してフォトクロミック化合物の析出につながる凝集を防止することで高濃度の色素溶液として発色種の形成を容易にしてフィルターとしての透明性を維持する。

【0016】また、有機フォトクロミック化合物の発色種が着色種となるため、その特異な透過吸収波長を分子構造の制御によってきめ細かく変化させ所望の分光特性を有するフォトクロミックガラスフィルタを比較的容易に得ることができる。また、複数のフォトクロミック化合物を混合して用いることもできる。

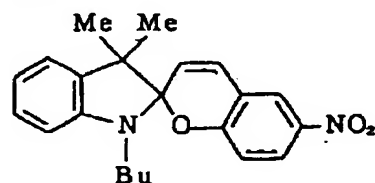
【0017】本発明に用いることが可能なフォトクロミック化合物は、スピロピラン系、スピロオキサジン系、

スピロナフトキサジン系、スピロチオピラン系、クロメン系、ジクロメン系、フルオラン系、トリフェニルメタン系、フルオレノン系、フルギド系、ジアリールエテン系フォトクロミック化合物が挙げられる。

【0018】本発明における好ましい有機フォトクロミック化合物の例を以下に示す。（a）は1'-ブチル-3', 3'-ジメチル-6-ニトロスピロインドリノベンゾピラン、（b）は1'-ブチル-3', 3'-ジメチルスピロインドリノナフトオキサジン、（c）は1'-プロピル-6-ニトロスピロベンゾチアゾリノベンゾピラン、（d）はスピロジベンゾピラン、（e）は2, 2-アダマンチリデンクロメン、（f）は1'-プロピル-3', 3'-ジメチル-5'-6-ジニトロスピロインドリノベンゾチオピラン、（g）はフルオラン、（h）は1, 1, 1-トリス（4-N, N-ジメチルフェニル）エタンニトリルである。なお、これらの分子は一例であり、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0019】

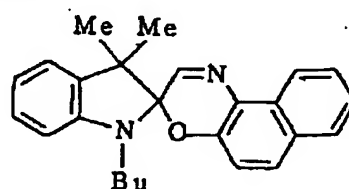
20 【化2】



... (a)

【0020】

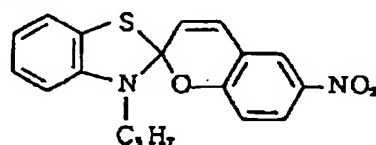
【化3】



... (b)

【0021】

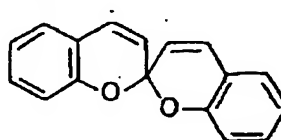
【化4】



... (c)

【0022】

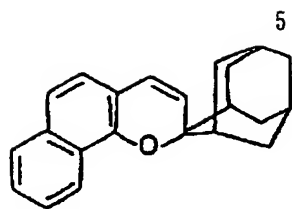
【化5】



... (d)

【0023】

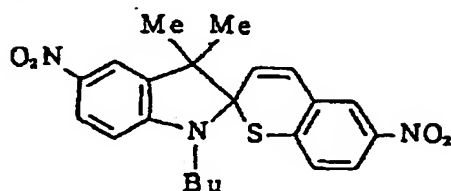
【化6】



... (e)

【0024】

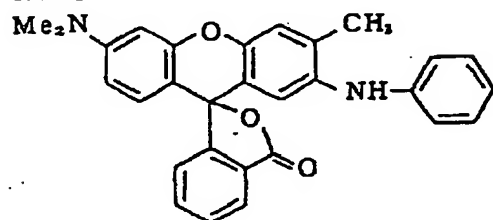
【化7】



... (f)

【0025】

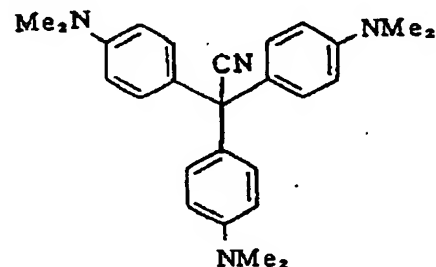
【化8】



... (g)

【0026】

【化9】



... (h)

【0027】本発明においてフォトリソミック化合物の分散媒でありマトリックスとなるマトリックス形成溶液は、Si、Ge、Ti、Zr、Al、P、Ca、Mg、Na、K、S、Fから選択される元素のアルコキシド溶液またはメルカプチド溶液であり、主として金属アルコキシドが適している。金属アルコキシドは一般式 $M(OR)_4$ で表される。ここで、Mは金属元素、ORはアルコキシ基である。例えば、 $Si(OCH_3)_4$ 、 $Si(OC_2H_5)_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_4$ 、 $Ti(OC_3H_7)_4$ 、 $Zr(OC_2H_5)_4$ 、 $Zr(OC_3H_7)_4$ 、 $Zr(OC_4H_9)_4$ 等が挙げられる。また、メルカプチド溶液もアルコキシド溶液同様種々のものが適用できる。

【0028】また、本発明に適用可能な分散剤としては、ポリビニルブチラール樹脂、例えば商品名エスレックBL-1、ポリビニルアルコール樹脂、例えば商品名ゴーセランL-0301、アクリル樹脂、例えば商品名

6

ハイテック532、エチルセルロース、例えば商品名エトセル、不飽和ポリカルボン酸、例えば商品名ビック104S、リン酸エステル系活性剤、例えば商品名デスコールA-200、ポリエステル樹脂、例えば商品名ポリエステルWR-901、シランカップリング剤、例えば商品名KBM-502、チタンカップリング剤、例えば商品名B-1(TBT)、アルミニウムカップリング剤、例えば商品名アルミキレートM等が挙げられる。なお、これらの分散剤の添加量はフォトリソミック色素に対して5wt%~100wt%が好ましい。

【0029】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。

(実施例1) まず、テトラエトキシシラン16g、エタノール16ml、ブタノール24mlからなる溶液に15%硝酸0.2mlを含む水16.0gを加え室温で10分間攪拌し、これをA液とする。

【0030】次に、分散剤にポリカルボン酸、分散液にイソプロパノールを用いて1'-ブチル-3', 3'-ジメチル-6-ニトロスピロインドリノベンゾピラン超微粒子を分散させた6%スピロピラン分散液3.2mlをA液に加え、室温で24時間よく攪拌し、これをB液とする。

【0031】このB液を厚さ1.0mmの#S1111ガラス基板にディップ法により担持し、空气中、室温で乾燥した後、電気オーブンの中で100℃で15分間熱処理する。得られた膜の厚さは300nmである。

【0032】この膜の吸収スペクトルの変化を図1に示す。図1の特性1に示すように、500nm以上にはほとんど吸収を示さないが、紫外光(Xeランプ、300nm以下の光)を2分間照射すると特性2のように変化し、赤紫色に変化した。この着色ガラスを暗所で24時間放置しても吸光度の変化は認められなかった。しかしながら、可視光照射(390nm以上)で図1の特性3→4→5→1と元の色に戻った。

【0033】また、テトラエトキシシランに対するスピロピランの濃度と発色種の550nmでの吸光度との関係を図2に示す。この図より、テトラエトキシシランに対して7~12%のスピロピラン濃度(重量%)で着色可能であることが分かる。

【0034】さらに、紫外光照射で発色したスピロピラン薄膜が、暗所で消色するまでの吸光度Aの時間変化を図3に示す。この図より、テトラエトキシシランから作成される薄膜中での発色種の半減時間は、 2.3×10^5 sであり、溶液中やバルクガラス中での文献値3~15sに比べ、発色種が著しく安定化されていることがわかる。

【0035】(実施例2) 実施例1のA液に図1(b)に示す1'-ブチル-3', 3'-ジメチルスピロインドリノナフトオキサジンの3%分散液を加え、同様にしてディップ法でフォトリソミック膜を作成した。

7

【0036】この膜は紫外光照射で青色に変色し、その極大吸収波長は620nmで、可視光照射で元の色に変化した。この膜の吸収スペクトルの変化を図4に示す。図4の特性1に示すように、可視領域でほとんど吸収を示さないが、紫外光(Xeランプ、300nm以下の光)を2分間照射すると、特性2のように極大吸収波長が620nmの青色に変色した。そして、紫外光照射を止めると図1の特性3→4→5→6→1と変化して元の色に戻った。特性3、4、5、6はそれぞれ照射停止後2分後、4分後、10分後、60分後の特性を示す。本実施例では紫外光照射停止後60分で元の色に戻るが、従来の高分子マトリックスに比較して格段の安定性を示している。

【0037】なお、本実施例の場合、テトラエトキシシランに対するスピロナフトオキサジンの濃度と発色種の吸光度との関係は実施例と同様になった。

(実施例3) 実施例1のA液にチタンまたはジルコニウムのテトラアルコキシドの溶液、アセチルアセトンのようなβ-ジケトンを加え、さらにスピロピランの分散液を加えた溶液を厚さ1.0mmの#S1111ガラスにスプレイ法により吹き付けて100℃で15分間加熱し製膜する。本実施例のようにマトリックスをジルコニウムのテトラアルコキシドの溶液から形成しても、実施例1と同様のフォトクロミックガラス薄膜を形成することができる。

【0038】(実施例4) シリコンのテトラメトキシド、メタノール、水を添加した溶液に、チタンのテトラ

8

メトキシドをメタノールに溶解した溶液を加え混合する。この液にスピロピランの分散液を加えた液をガラス表面(厚さ1.0mm、#S1111)にスピンコート法(800回転)によって担持し、100℃で15分間加熱し製膜する。

【0039】本実施例のように、マトリックスを複数のアルコキシド溶液を混合して用いても良い。なお、上記実施例はいずれも単層膜について説明したが、溶液の基板への担持、加熱製膜を繰り返すことにより、2層以上の膜とすることもできる。

【0040】

【発明の効果】本発明によれば、耐候性にすぐれ、透過吸収波長選択の自由度の高いフォトクロミックガラス薄膜を容易に形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例についての吸収スペクトルの変化を示す特性図である。

【図2】図1に示す実施例についてのフォトクロミック化合物の濃度と発色種の吸光度の関係を示す特性図である。

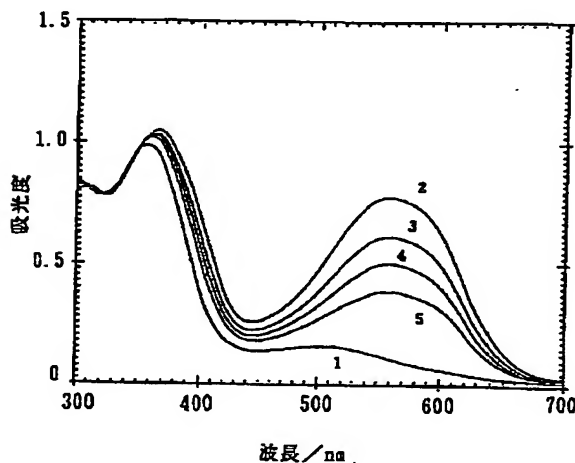
【図3】図1に示す実施例についての暗所における吸光度の変化を示す特性図である。

【図4】本発明の他の実施例についての吸収スペクトルの変化を示す特性図である。

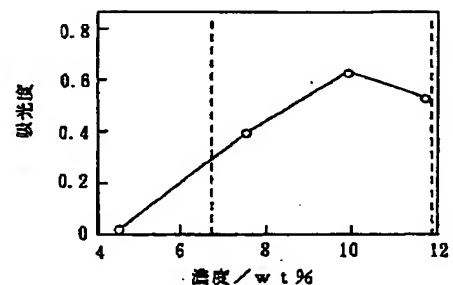
【符号の説明】

1, 2, 3, 4, 5, 6…吸収スペクトル

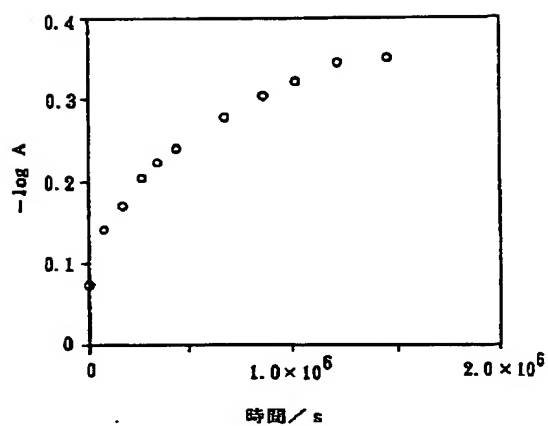
【図1】



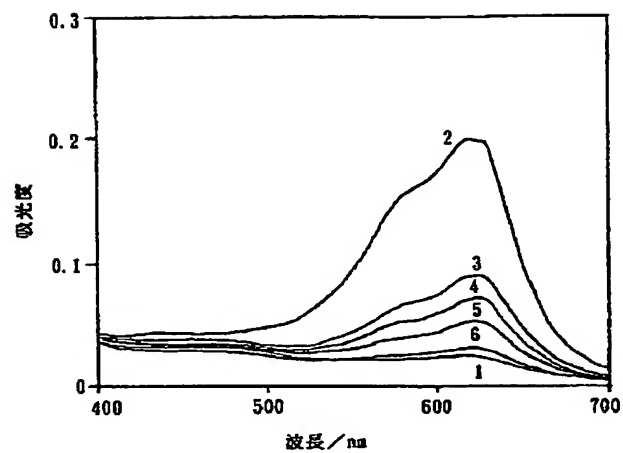
【図2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

G 0 3 C

1/00

1/725

識別記号

5 3 1

5 0 3

庁内整理番号

9413-2H

9413-2H

F I

技術表示箇所